

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-005919

(43)Date of publication of application : 12.01.1999

(51)Int.Cl.

C09B 67/50

C07F 7/28

C09B 47/10

G03G 5/06

G03G 5/14

(21)Application number : 10-032736

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 16.02.1998

(72)Inventor : MIMURA YOSHIKAZU
GOTO TOMOHISA
TAKANO KEIICHI

(30)Priority

Priority number : 63 93051

Priority date : 15.04.1988

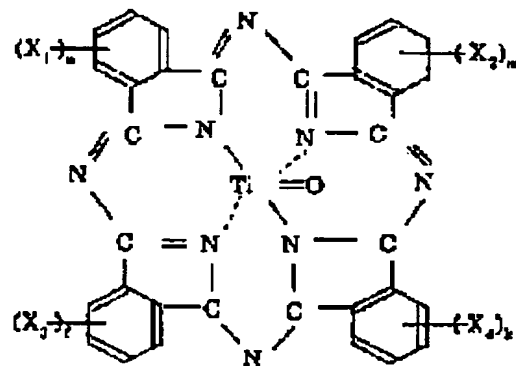
Priority country : JP

(54) PHTHALOCYANINE CRYSTAL AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the stability and dispersibility of crystals in a solvent and obtain excellent photosensitivity, by using phthalocyanine crystals whose infrared absorption spectrum exhibits a specified absorption and whose X-ray analysis spectrum exhibits specified peaks, or phthalocyanine crystals obtained by treating a non-crystalline titanylphthalocyanine compound with tetrahydrofuran.

SOLUTION: The crystal comprises a compound represented by the formula, wherein X is a halogen atom; and n, m, l and k are each 0 to 4. The infrared spectrum of the compound exhibits strong peaks at 1332, 1074, 962 and 782 ± 2 cm⁻¹. The X-ray analysis spectrum thereof exhibits a maximum diffraction peak at a Bragg angle of 27.2 degree, strong diffraction peaks at 9.7 and 24.1 degrees, and characteristic peaks at 11.8, 13.4, 15.2, 18.2 and 18.7 degrees. It is desirable that the photosensitive layer of an electrophotographic photoreceptor contains the crystals serving as a charge generating substance. Examples of the compound include titanylphthalocyanine, titanylchlorophthalocyanine, and a mixture thereof.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3003664

[Date of registration] 19.11.1999

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁（J P）

(12) 公開特許公報（A）

(11) 特許出願公開番号

特開平11-5919

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月12日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 9 B 67/50		C 0 9 B 67/50	Z
C 0 7 F 7/28		C 0 7 F 7/28	F
C 0 9 B 47/10		C 0 9 B 47/10	
G 0 3 G 5/06	3 7 1	G 0 3 G 5/06	3 7 1
5/14	1 0 2	5/14	1 0 2
審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-32736
 (62) 分割の表示 特願平1-64801の分割
 (22) 出願日 平成1年(1989) 3月15日
 (31) 優先権主張番号 特願昭63-93051
 (32) 優先日 昭63(1988) 4月15日
 (33) 優先権主張国 日本（J P）

(71) 出願人 000004237
 日本電気株式会社
 東京都港区芝五丁目7番1号
 (72) 発明者 三村 義和
 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式
 会社内
 (72) 発明者 後藤 智久
 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式
 会社内
 (72) 発明者 高野 慶一
 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式
 会社内
 (74) 代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54) 【発明の名称】 フタロシアニン結晶とそれを用いた電子写真感光体

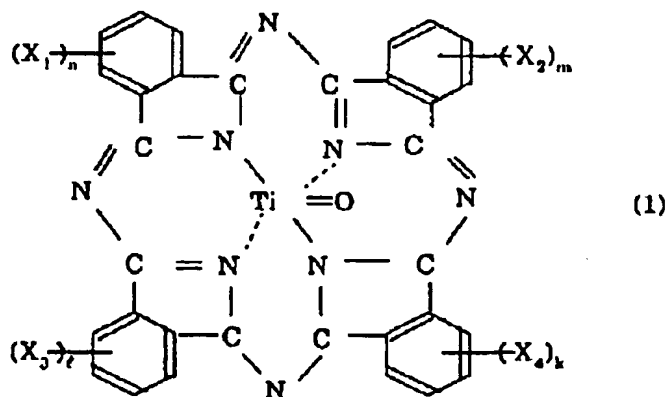
(57) 【要約】

【課題】 溶剤に対して安定な非結晶性チタニルフタロシアニン化合物とその製造方法、およびそれを用いた電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 赤外吸収スペクトルにおいて、 $1332 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1074 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $962 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 、

$783 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ に特徴的な強い吸収ピークを示す、式（1）で示される化合物。式（1）において $X_1 \sim X_4$ は各々独立的にハロゲン原子を表し、 n 、 m 、 l 、 k は各々独立的に0～4の数字を表す。溶剤安定性が高く、分散性に優れ、高い光電変換効率を有する。

【化1】

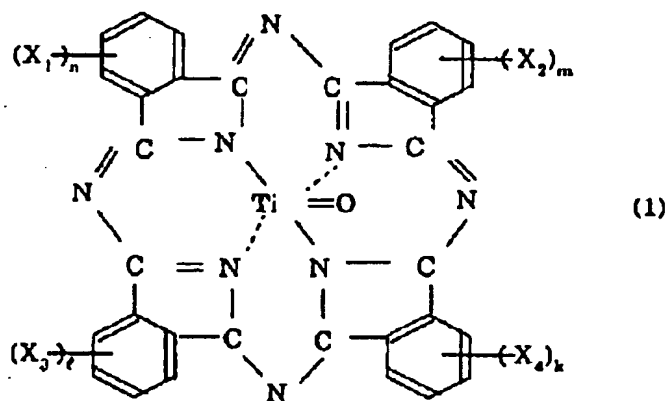


【特許請求の範囲】

【請求項1】赤外吸収スペクトルにおいて、 $1332 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1074 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $962 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 、7

$83 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ に特徴的な強い吸収ピークを示す、

【化1】



(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 は各々独立的に各種ハロゲン原子を表し、 n 、 m 、 l 、 k は各々独立的に0～4の数字を表す。)で表されるフタロシアニン結晶。

【請求項2】赤外吸収スペクトルにおいて、さらに $729 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $752 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $895 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1059 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1120 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1288 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1490 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ に強い吸収を有するものであることを特徴とする請求項1記載のフタロシアニン結晶。

【請求項3】 $\text{Cu K}\alpha$ を線源とするX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2$ 度)が 27.2 度に最大の回折ピークを示し 9.7 度、 24.1 度に強い回折ピークを示し、かつ 11.8 度、 13.4 度、 15.2 度、 18.2 度、 18.7 度の特徴的なピークを示す請求項1または請求項2記載のフタロシアニン結晶。

【請求項4】非結晶性チタニルフタロシアニン化合物をテトラヒドロフランにて処理することによって得られる、赤外吸収スペクトルにおいて $1332 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1074 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $962 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $783 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ に特徴的な強い吸収ピークを示し、かつ $\text{Cu K}\alpha$ を線源とするX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2$ 度)が 27.2 度に最大の回折ピークを示し 9.7 度、 24.1 度に強い回折ピークを示し、かつ 11.8 度、 13.4 度、 15.2 度、 18.2 度、 18.7 度の特徴的なピークを示すことを特徴とするフタロシアニン結晶。

【請求項5】導電層と感光層を備えた電子写真感光体において、該感光層中に電荷発生物質と電荷移動物質を有し、電荷発生物質として、請求項1または請求項2または請求項3または請求項4記載のチタニルフタロシアニン化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新たな結晶形を有す

るチタニルフタロシアニン化合物及びそれを用いた高感度な電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来からフタロシアニン類金属フタロシアニン類は、優れた光導電性を示すことが知られており、一部は、電子写真感光体に使用されている。近年、ノンインパクトプリンタ技術の発展に伴い、レーザ光やLEDを光源とする高画質高速化の可能な電子写真方式の光プリンタが広く普及しつつあり、それらの要求に耐える感光体の開発が盛んである。

【0003】特に、レーザを光源とする場合、小型、安価、簡便さ等の点から、多くは半導体レーザーが用いられるが、現在これらに用いられる半導体レーザーの発振波長は、近赤外域の比較的長波長に限定されている。従って、従来電子写真法の複写機に用いられてきた可視領域に感度を有する、感光体を半導体レーザー用に用いるのは不適當であり、近赤外域に遮光感度を持つ感光体が必要となってきた。

【0004】この要求を満たす有機系材料としては従来、スクアリック酸メチン系色素、インドリン系色素、シアニン系色素、ピリリウム系色素、ポリアゾ系色素、フタロシアニン系色素、ナフトキノ系色素等が知られているが、スクアリック酸メチン系色素、インドリン系色素、シアニン系色素、ピリリウム系色素は長波長化が可能であるが実用的安定性(くり返し特性)に欠け、ポリアゾ系色素は長波長化が難しく、かつ、製造面で不利であり、ナフトキノ系色素は感度的に難があるのが現状である。

【0005】これに対し、フタロシアニン系色素は、600nm以上の長波長域に分光感度のピークがあり、かつ感度も高く、中心金属や、結晶形の種類により、分光感度に変化することから、半導体レーザー要求色素として適していると考えられ、精力的に研究開発が行われている。

【0006】これまで検討が行われたフタロシアニン化

3

合物の中で780nm以上の長波長域において高感度を示す化合物としては、x型無金属フタロシアニン、c型銅フタロシアニン、バナジルフタロシアニン等を挙げることが出来る。

【0007】一方、高感度化のために、フタロシアニンの蒸着膜を電荷発生層とする積層型感光体が検討され、周期律表ⅠⅠⅠa族及びⅣ族の金属を中心金属とするフタロシアニンのなかで、比較的高い感度を有するものが幾つか得られている。このような金属フタロシアニンに関する文献として、例えば特開昭57-211149号、同57-148745号、同59-36254号、同59-44054号、同59-30541号、同59-31965号、同59-166959号公報などがある。しかし、蒸着膜の作製には高真空排気装置を必要とし、設備費が高くなることから上記の如き有機感光体は高価格のものとならざるを得ない。

【0008】これに対し、フタロシアニンを蒸着膜としてではなく、樹脂分散層とし、これを電荷発生層として用いて、その上に電荷移動層を塗布して成る複合型感光体も検討され、このような複合型感光体としては無金属フタロシアニン（特願昭57-66963号）やインジウムフタロシアニン（特願昭58-220493号）を用いるものがありこれらは比較的高感度な感光体であるが、前者は800nm以上の長波長領域において急速に感度が低下する等の欠点を有し、又、後者は電荷発生層を樹脂分散系で作製する場合には実用化に対し感度が不十分である等の欠点を有している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】又、特に近年比較的高感度な電子写真特性を持つチタニルフタロシアニンを用いるものについて検討されており（特開昭59-49544号公報、同61-23928号公報、同61-109056号公報、同62-275272号公報）は各種結晶形により特性に差異があることが知られている。こ

4

れらの各種結晶型を作成するためには、特別な精製、特殊な溶剤処理を必要としており、これら製造方法の違いにより各種の物性の異なる材料を作製することが可能となる。その処理溶剤は、分散塗布膜形成時に用いられるものとは異なっている。これは得られる各種結晶が、成長処理溶剤中では、結晶成長し易く、同溶剤を塗布用溶剤として用いると、結晶形、粒径の制御が難しく、塗料の安定性がなく、結果として、静電特性が劣化し、実用上不適當であるからである。その為通常は、塗料化の際には結晶成長を促進し難いクロロホルム等の塩素系溶剤が用いられる。しかしこれらの溶剤は、チタニルフタロシアニンに対して分散性が必ずしも良くなく、塗料の分散安定性の面で問題である。

【0010】即ち、塗料化の際に用いる溶剤中で、結晶安定性があり、分散性の良く、更に光感度のすぐれたチタニルフタロシアニン化合物結晶を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記欠点を改良し、かつ更に高感度な電荷発生剤として実用化できるチタニルフタロシアニンの化合物結晶変態挙動について鋭意検討した結果、きわめて溶剤安定性のある、分散性の良い、高い光電変換効率の新規結晶形の開発に成功し、本発明に至った。

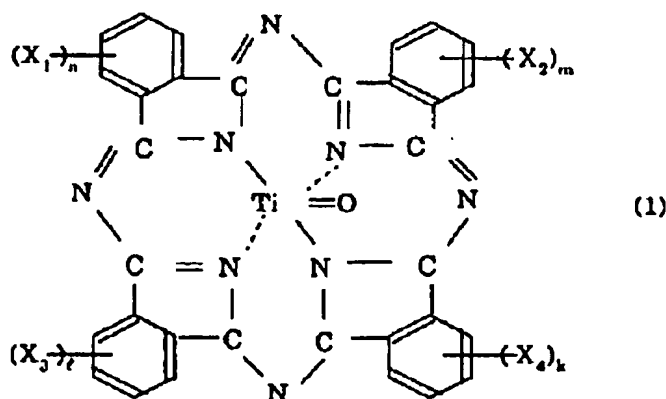
【0012】すなわち、非結晶性のチタニルフタロシアニン化合物を分散溶媒として最適な溶媒、具体的にはテトラヒドロフランにて処理結晶化された新規なx線回折パターンおよび赤外吸収スペクトルを示す、優れた光導電性を有するチタニルフタロシアニン化合物に関する。

【0013】以下本発明を詳細に説明する。

【0014】本発明で用いられるチタニルフタロシアニンは、一般式

【0015】

【化2】

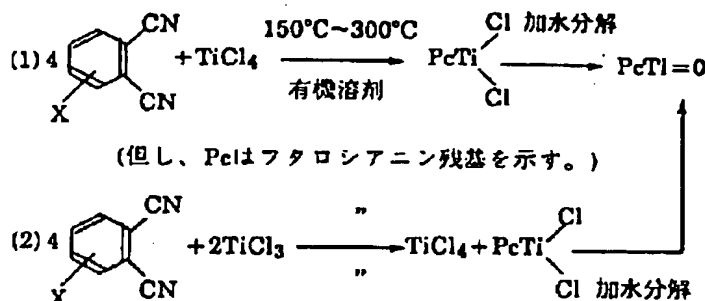


【0016】（式中、 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 は各々独立的に各種ハロゲン原子を表し、 n , m , l , k は各々独立的に0~4の数字を表す。）で表される化合物である。

【0017】本発明に用いられるチタニルフタロシアニンのうち、特徴に好適なものは、チタニルフタロシアニン（TiOPc）、チタニルクロロフタロシアニン（TiOPcCl）及びそれらの混合物である。

5

【0018】本発明において用いられるチタニルフタロシアニン化合物は、例えば1, 2-ジシアノベンゼン(p-フタロジニトリル)またはその誘導体と金属または金属化合物から公知の方法に従って、容易に合成することができる。



【0021】有機溶剤としては、ニトロベンゼン、キノリン、 α -クロロナフタレン、 β -クロロナフタレン、 α -メチルナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルエーテル、ジフェニルメタン、ジフェニルエタン、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル等の反応に不活性な高沸点有機溶剤が好ましく、反応温度は通常150℃～300℃、特に200℃～250℃が好ましい。

【0022】本発明においては、かくして得られる粗チタニルフタロシアニン化合物を非結晶化処理の後、テトラヒドロフランにて処理する。その際、予め適当な有機溶媒類、例えば、メタノール、エタノール、インプロピルアルコール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等のエーテル類を用いて縮合反応に用いた有機溶剤を除去した後、熱水処理するのが好ましい。特に熱水処理後の洗液のpHが約5～7になるまで洗浄するのが好ましい。

【0023】引き続いて、2-エトキシエタノール、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ピリジン、モルホリン等の電子供与性の溶媒で処理することがさらに好ましい。

【0024】非結晶性チタニルフタロシアニン化合物は単一の化学的方法、機械的な方法でも得られるが、より好ましくは各種の方法の組合せによって得ることができる。

【0025】たとえば、アシッドペースティング法、アシッドスラリー法、等の方法で粒子間の凝集を弱め、次いで機械的処理方法で摩砕することにより非結晶性粒子を得ることができる。摩砕時に使用される装置としては、ニーダー、パンバリーミキサー、アトライター、エッジランナーミル、ロールミル、ボールミル、サンドミル、SPEXミル、ホモミキサー、ディスパーザー、アジター、ジョークラッシャー、スタンプミル、カット

6

【0019】例えば、チタニウムオキシフタロシアニン類の場合、下記(1)または(2)に示す反応式に従って容易に合成することができる。

【0020】

【化3】

ーミル、マイクロナイザー等があるが、これらに限られるものではない。また、化学的処理方法として良く知られたアシッドペースティング法は、95%以上の硫酸に顔料を溶解もしくは硫酸塩にしたものを水または氷水中に注ぎ再析出させる方法であるが、硫酸および水を望ましくは5℃以下に保ち、硫酸を高速攪拌された水中にゆっくりと注入することにより、さらに条件良く非結晶性粒子を得ることが出来る。

【0026】その他、結晶性粒子を直接機械的処理できわめて長時間摩砕する方法、アシッドペースティング法で得られた粒子を前記溶媒等で処理した後摩砕する方法等がある。

【0027】非結晶性粒子は、昇華によっても得られる。例えば、真空中に於て各種方法で得られた原材料のチタニルフタロシアニン化合物を500℃～600℃に加熱し昇華させ、基板上にすみやかに析出させることにより得ることができる。

【0028】上記の様にして得られた非結晶性チタニルフタロシアニン化合物をテトラヒドロフラン中にて処理を行い、新たな安定した結晶を得る。テトラヒドロフランの処理方法としては各種攪拌槽に非結晶性チタニルフタロシアニン化合物1重量部に対し5～300重量部のテトラヒドロフランを入れ攪拌を行う。温度は加熱、冷却いずれも可能であるが、加温すれば結晶成長が早くなり、又、低温では遅くなる。攪拌槽としては通常のスターラーの他、分散に使用される。超音波、ボールミル、サンドミル、ホモミキサー、ディスパーザー、アジター、マイクロナイザー等や、コンカルブレンダーV型混合機等の混合機等が適宜用いられるがこれらに限られるものではない。これらの攪拌工程の後、通常はろ過、洗浄、乾燥を行い、安定化したチタニルフタロシアニンの結晶を得る。この時ろ過乾燥を行わず、分散液に必要な樹脂等を添加し、塗料化することもでき、電子写真感光体等の塗布膜として用いる場合、省工程となりきわめて有効である。

7

【0029】このようにして得られた本発明のチタニルフタロシアニンの赤外吸収スペクトルを図4に示す。このチタニルフタロシアニンは、吸収波数 (cm^{-1} 、但し ± 2 の誤差を含むものとする。) で 1332、1074、962、783、に特徴的な強いピークを示す。更に 729、752、895、1059、1120、1288、1490、等に強い吸収を有するものである。

又、このチタニルフタロシアニンの $\text{Cu-K}\alpha$ を用いた X 線回折図を図2及び図3に示す。このチタニルフタロシアニンは、X 線回折図において各ブラッグ角 2θ (但し、 ± 0.2 の誤差範囲を含むものとする。) で 27.2 度に最大の、及び 9.7 度、24.1 度に比較強いピークを有するものである。更に 11.8 度、13.4 度、15.2 度、18.2 度、18.7 度に特徴的なピークを示す。Nメチルピロリドン処理をしたチタニルフタロシアニンの X 線回折図 (図7) と赤外吸収スペクトル (図6) とアシッドペースト法 [モザー・アンド・トーマス著「フタロシアニン化合物」(1963年発行)に記載されている α 形フタロシアニンを得るための処理方法] により処理したチタニルフタロシアニンの X 線回折図 (図8) 赤外吸収スペクトル (図5) も合わせて示す。これらの X 線回折図から前記の方法で得られるチタニルフタロシアニンが新規なものであることがわかる。

【0030】本発明で使用する他のチタニルフタロシアニン化合物は、ハロゲン原子又はその置換位置又はその置換数の相違にも拘らず、それらの赤外吸収スペクトルには、共通の前記4個の強い特定ピークが認められる。また X 線回折図にも、共通の3個の強い特定ピークが認められる。

【0031】本発明のチタニルフタロシアニンは、テトラヒドロフラン中で更に加熱攪拌を加え、結晶成長の促進を行っても X 線回折図及び赤外吸収スペクトルにおいて大きな変化を示さず、他の結晶形への転移がなくきわめて安定した良好な結晶である。

【0032】感光体は、導電性基板上に、アンダーコート層、電荷発生層、電荷移動層の順に積層されたものが望ましいが、アンダーコート層、電荷移動層、電荷発生層の順で積層されたもの、アンダーコート層上に電荷発生剤と電荷移動剤を適当な樹脂で分散塗工されたものでも良い。又、これらのアンダーコート層は必要に応じて省略することもできる。本発明によるチタニル系フタロシアニン化合物を電荷発生剤として適当なバインダーを基板上に塗工し、きわめて分散性が良く、光電変換効率がきわめて大である電荷発生層を得ることができる。

【0033】塗工は、スピンコーター、アプリケーション、スプレーコーター、バーコーター、浸漬コーター、ドクターブレード、ローラーコーター、カーテンコーター、ビードコーター装置を用いて行い、乾燥は、望ましくは加熱乾燥で $40 \sim 200^\circ\text{C}$ 、10分～6時間の範囲で静止または送風条件下で行う。乾燥後膜厚は 0.01

8

から5ミクロン、望ましくは 0.1 から 1 ミクロンになるように塗工される。

【0034】電荷発生層を塗工によって形成する際に用いるバインダーとしては広範な絶縁性樹脂から選択でき、また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーから選択できる。好ましくは、ポリビニルブチラール、ポリアリレート (ビスフェノールAとフタル酸の縮重合体など)、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリスチレン、ポリケトン、ポリ塩化ビニル、塩ビ-酸ビ共重合体、ポリビニルアセタール、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、メラミン樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の絶縁性樹脂を挙げることができる。電荷発生層中に含有する樹脂は、100重量%以下、好ましくは40重量%以下が適している。またこれらの樹脂は、1種または2種以上組合せて用いても良い。これらの樹脂を溶解する溶剤は樹脂の種類によって異なり、後述する電荷発生層やアンダーコート層を塗工時に影響を与えないものから選択することが好ましい。具体的にはベンゼン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、酢酸エチル、メチルセロソルブ、などのエステル類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロルメタン、ジクロルエタン、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノ、メチルエーテルなどのエーテル類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、及びジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類が用いられる。

【0035】電荷移動層は、電荷移動剤単体または結着剤樹脂に溶解分散させて形成される。電荷移動物質は公知のものいずれも用いることができる。電荷移動物質としては電子移動物質と正孔移動性物質があり、電子移動物質としては、クロルアニル、プロモアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,7-トリニトロ-9-ジシアノメチレンフルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントン等の電子吸引性物質やこれら電子吸引物質を高分子化したもの等がある。

【0036】正孔移動物質としては、ピレン、N-エチルカルバゾール、N-イソプロピルカルバゾール、N-メチル-N-フェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9

9

-エチルカルバゾール、N、N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N、N-ジフェニルヒドラジノ-3-エンチリデン-10-エチルフェノチアジン、N、N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノキサジン、P-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン、P-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N- α -ナフチル-N-フェニルヒドラゾン、P-ピロリジノベンズアルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン、2-メチル-4-ジベンジルアミノ、ベンズアルデヒド-1'-エチル-1'-ベンゾチアゾリルヒドラゾン、2-メチル-4-ジベンジルアミノベンズアルデヒド-1'-プロピル-1'-ベンゾチアゾリルヒドラゾン、2-メチル-4-ジベンジルアミノベンズアルデヒド-1'、1'-ジフェニルヒドラゾン、9-エチルカルバゾール-3-カルボキサルデヒド-1'-メチル-1'-フェニルヒドラゾン、1-ベンジル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン-6-カルボキサルデヒド-1'、1'-ジフェニルヒドラゾン、1, 3, 3-トリメチルインドレニン- ω -アルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン、P-ジエチルベンズアルデヒド-3-メチルベンズチアゾリノン-2-ヒドラゾン等のヒドラゾン類、2, 5-ビス (P-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1-フェニル-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(キノリル(2))-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(ピリジン(2))-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(6-メトキシ-ピリジル(2))-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(ピリジル(3))-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(レピジル(2))-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(ピリジル(2))-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-4-メチル-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(α -メチル-P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-4-メチル-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(α -ベンジル-P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)-6-ピラゾリン、スピロピラゾリンなどのピラゾリン類、2-(P-ジエチルアミノスチリル)-6-ジエチルアミノベンズオキサゾール、2-(P-ジエチルアミノフェニル)-4-(P-ジエチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル)オキ

10

サゾール等のオキサゾール系化合物、2-(P-ジエチルアミノスチリル)-6-ジエチルアミノベンゾチゾール等のチアゾール系化合物、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-0-フェニルメタン等のトリアリールメタン系化合物、1, 1-ビス(4-N, N-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)ヘプタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-N, N-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)エタン等のポリアリールアルカン類、1, 1-ジフェニル-P-ジフェニルアミノエチレン等のスチルベン系化合物、4, 4'-3-メチルフェニルフェニルアミノビフェニル等のトリアリールアミノ系化合物、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリ-9-ビニルフェニルアントラセン、ピレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂、ポリメチルフェニルシリレン等のポリシリレン樹脂等がある。

【0037】これらの有機電荷移動物質の他に、セレン、セレン-テルルアモルファスシリコン、硫化カドミウムなどの無機材料も用いることができる。

【0038】また、これらの電荷移動物質は、1種または2種以上組合せて用いることができる。電荷移動層に用いられる樹脂は、シリコン樹脂、ケトン樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂ポリアリレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリロニトリル、スチレンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリスルホン、ポリアクリルアミド、ポリアミド、塩素化ゴムなどの絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレンなどが用いられる。

【0039】又、これら樹脂に通常用いられる各種添加剤、例えば紫外線吸収剤や酸化防止剤等を適宜添加することは劣化防止に有効である。

【0040】塗工方法は、スピンコーター、アプリケーション、スプレーコーター、バーコーター、浸漬コーター、ドクターブレード、ローラーコーター、カーテンコーター、ビードコーター等装置を用いて行い、乾燥後膜厚は5から50ミクロン、望ましくは10から20ミクロンになるように塗工されるものが良い。これらの各層に加えて、帯電性の低下防止と、接着性向上などの目的でアンダーコート層を導電性基板上に設けることができる。アンダーコート層として、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなどのアルコール可溶性ポリアミド、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ゼラチン、ポリウレタン、ポリビニルブチラールおよび磁化アルミニウムなどの金属酸化物が用いられる。また、金属酸化物やカーボンブラックなどの導電性粒子を樹脂中に

11

含有させても効果的である。

【0041】又、本発明の材料は図1の分光感度特性図に示すように800nm近傍の波長に吸収ピークがあり、電子写真感光体として複写機、プリンターに用いられるだけでなく、太陽電池、光電変換素子および光ディスク用吸収材料としても好適である。

【0042】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例について説明する。例の中で部とは、重量部を示す。

【0043】（実施例1） α -フタロジニトリル20、4部、四塩化チタン部7、6部をキノリン50部中で200℃にて2時間加熱反応後、水蒸気蒸留で溶媒を除き、2%塩化水溶液、続いて2%水酸化ナトリウム水溶液で精製し、メタノール、N、N-ジメチルホルムアミドで洗浄後、乾燥し、オキシチタニウムフタロシアン（TiOPc）21、3部を得た。このチタニウムフタロシアン2部を5℃の98%硫酸40部の中に少しずつ溶解し、その混合物を約1時間、5℃以下の温度を保ちながら攪拌する。続いて硫酸溶液を高速攪拌した400部の氷水中に、ゆっくりと注入し、析出した結晶を濾過する。結晶を酸が残量しなくなるまで蒸留水で洗浄し、ウェットケーキを得る。そのケーキ（含有フタロシアン量2部と仮定して）をTHF100部中で約5時間攪拌を行い、ろ過、THFによる洗浄を行い乾燥後、1、7部のチタニウムフタロシアンを得た。この様にして得た物の赤外吸収スペクトルは図4の様な新しいものであった。又X線回折図は図2のようであった。

【0044】又、この物質の質量分析、及び元素分析を行ったところ、オキシチタニウムフタロシアンであることが確認された。この様にして得たチタニウムオキシフタロシアン0、4g、ポリビニルブチラール0、3g、THF30gと共にサンドミルで分散した。この分散液をアルミニウム蒸着層を有するポリエステルフィルム上にフィルムアプリーケーターで乾燥膜厚が0、2 μ mとなる様に塗布し、100℃で1時間乾燥し、電荷発生層を得た。この様にして得られた電荷発生層の上に電荷移動剤としてジエチルアミノベンズアルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン100部およびポリカーボネート樹脂（三菱ガス化学Z-200）100部トルエン/THF（1/1）500部に溶解した溶液を乾燥膜厚が15 μ mとなる様に塗布し電荷移動層を形成した。

【0045】この様にして、積層形の感光層を有する電子写真感光体を得た。この感光体の半減露光量（E1/2）を静電複写機試験装置（川口電気製作所EPA-8100）により測定した。即ち暗所で-5、5KVのコロナ放電により帯電させ、次いで照度51uxの白色光で露光し、表面電位の半分に減衰するのに必要な露光量E1/2（eux、sec）を求めた。

【0046】（実施例2a）電荷移動物質に4-ジベンジルアミノ-2-メチルベンズアルデヒド、1、1'-

12

ジフェニルヒドラゾンを用いた以外実施例1と同様にし電子写真特性を測定した。

【0047】（実施例2b）実施例2aに更に2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンを2部添加した以外実施例1と同様にし電子写真特性を測定した。

【0048】（実施例3）電荷移動物質に1-フェニル-1，2，3，4-テトラヒドロキノリン6カルボキシアルデヒド1，1'-ジフェニルヒドラゾンを用いた以外実施例1と同様にし、評価した。

【0049】（実施例4）実施例1において硫酸処理後のウェットケーキを5%の塩酸で洗浄を行い中性になる迄ろ過水洗を行い乾燥した。得られたチタニウムフタロシアニンの0、4部をTHF30部と共にボールミルに入れ10時間分散し、一部を取出しX線回折像を調べた。結果図3のような結晶形を示した。次に同ボールミルにポリエステル樹脂0、3部を追加し、8時間分散を続け塗料を得た。この分散液をポリアミド樹脂を0、3 μ mコーティングしたアルミ板上に簡素膜厚が0、3 μ mになるように塗布し電荷発生層を得た。その上に電荷移動剤として1，1'-ジメチルアミノベンズ4，4'-ジフェニル2ブチレンを用いた他の実施例1と同様に感光体を作成し、測定した。

【0050】（実施例4b）実施例4に更に2，4-ビスn-（オクチルチオ）-6-（4-ヒドロキシ3，5-ジ-tert-ブチルアニリノ）-1，3，5-トリアジン4部を添加した他は実施例1と同様に感光体を作成し測定した。

【0051】（実施例5）実施例1と同様にし得た電荷発生層を精製したポリメチルフェニルシリレン50部をトルエン100部に溶解させ乾燥膜厚が12 μ mとなる様に塗布し電荷移動層を形成した。以下実施例1と同様に電子写真特性を測定した。

【0052】（実施例6）実施例1で得られたチタニウムフタロシアン1部とP-ジエチルアミノベンズアルデヒド-1，1'-ジフェニルヒドラゾン0、7部、ポリエステル樹脂（バイロン200東洋紡製）をテトラヒドロフラン、トルエン（1/1）混合液に溶解した溶液42部をガラスビーズと共にガラス容器にてペイントコンディショナーで分散した後、乾燥膜厚が12 μ mとなる様にアルミ板上に塗布し、単層型電子写真感光体を作成した。帯電印加電圧を+5、5KVとした以外は実施例1と同様に測定し特性を評価した。

【0053】（比較例1，2）実施例1で得られる硫酸処理前のオキシチタニウムフタロシアンをNメチルピロリドンにて洗浄処理を行い赤外吸収スペクトルで図6に見られる結晶を得た（比較例1）。この結晶のX線スペクトルを図7に示す。

【0054】又、硫酸処理直後に得られる非結晶性フタロシアニンの赤外吸収スペクトルは図5の様であった（比較例2）。この結晶のX線スペクトルを図8に示

す。

【0055】これらを用いそれぞれ分散溶媒をジクロルメタン、トリクロルエタン混合液(1/1)に変更した以外は実施例1と同様にして感光体を作成し、評価し

た。

【0056】

【表1】

第1表

	$V_0(V)$	$V_2/V_0(\%)$	$E_t(\text{luc}\cdot\text{s})$	$V_R(V)$
実施例1	-690	90	0.5	-8
実施例2a	-750	92	0.8	-20
実施例2b	-710	88	0.6	-5
実施例3	-735	93	0.7	-21
実施例4	-713	89	0.5	-5
実施例4b	-740	92	0.7	-20
実施例5	-720	95	0.7	-35
実施例6	+650	92	1.0	+15
比較例1	-530	86	1.3	-17
比較例2	-650	91	1.2	-25

【0057】

【発明の効果】以上のように本発明の材料は、新規な安定な結晶体であり、溶剤に対し安定な為、塗料とする場合、溶剤選択が容易になり、分散の良好な、寿命の長い塗料が得られるので、感光体製造上重要な、均質な製膜が容易となる。得られた電子写真感光体は、特に半導体レーザ波長域に対して高い光感度を有し、特に高速・高品位のプリンタ用感光体として有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例により得た本発明の感光体の分光感度特性図。

【図2】本発明によるチタニルフタロシアニン化合物のX線回折図。

【図3】本発明によるチタニルフタロシアニン化合物のX線回折図。

【図4】本発明によるチタニルフタロシアニン化合物の赤外吸収スペクトル図。

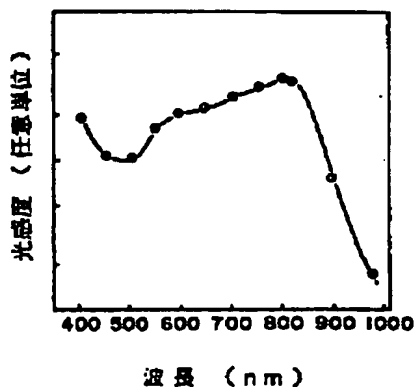
【図5】比較例2により得られた公知のチタニルフタロシアニンの赤外吸収スペクトル図。

【図6】比較例1により得られた公知のチタニルフタロシアニンの赤外吸収スペクトル図。

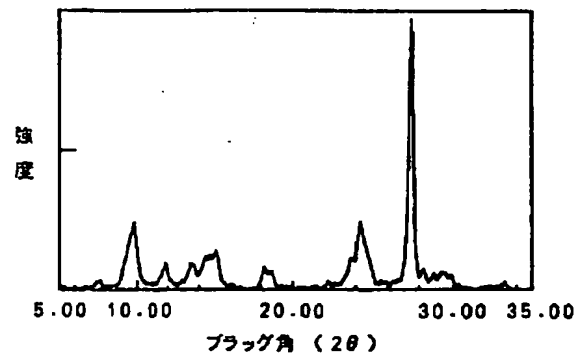
【図7】比較例1により得られた公知のチタニルフタロシアニンのX線回折図。

【図8】比較例2により得られた公知のチタニルフタロシアニンのX線回折図。

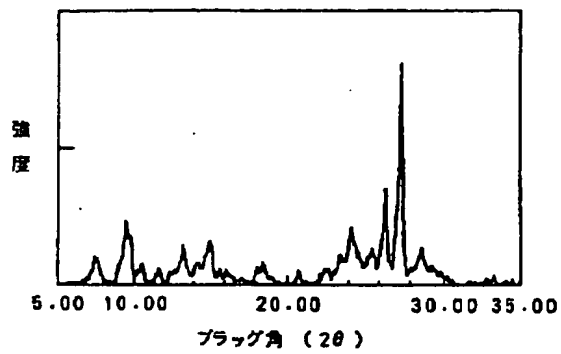
【図1】



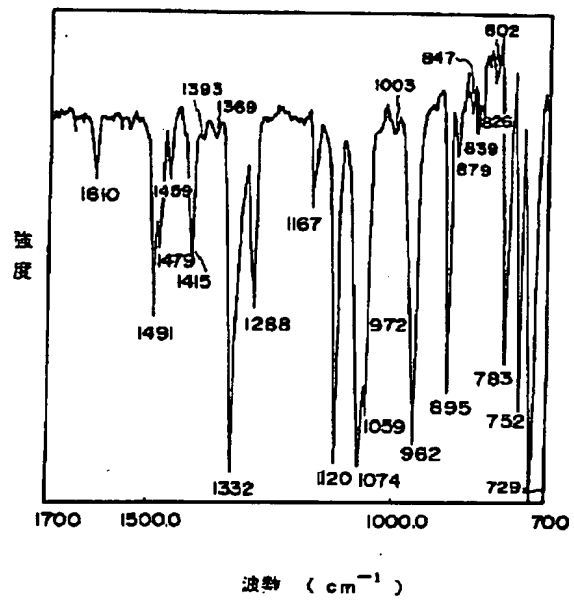
【図2】



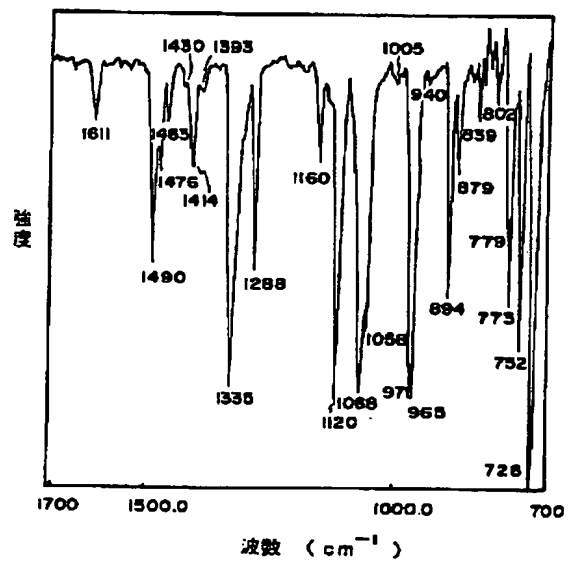
【図3】



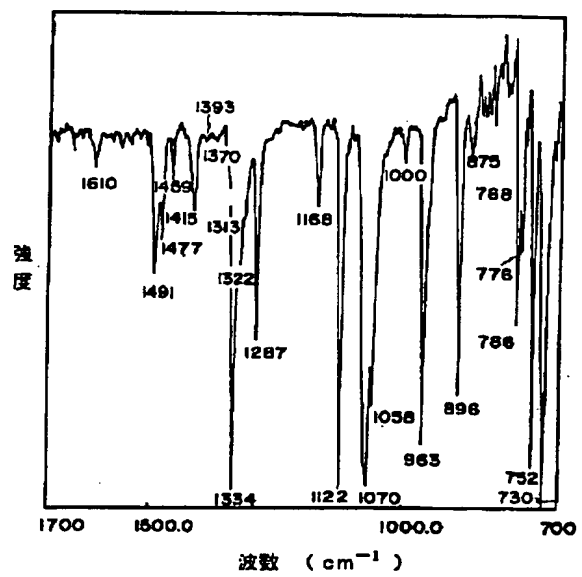
【図4】



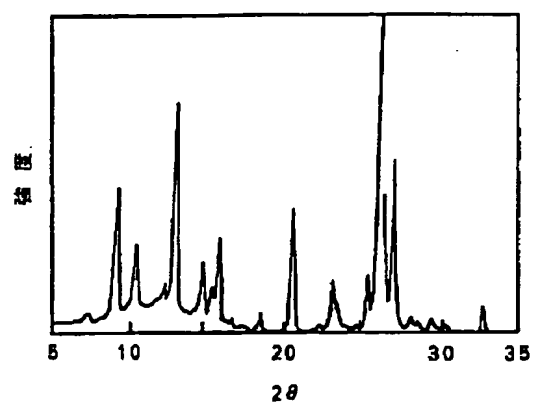
【図5】



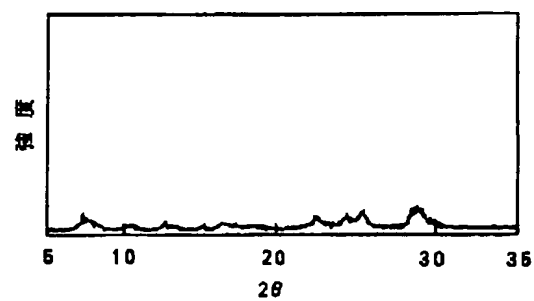
【図6】



【図 7】



【図 8】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-005919

(43)Date of publication of application : 12.01.1999

(51)Int.Cl.

C09B 67/50

C07F 7/28

C09B 47/10

G03G 5/06

G03G 5/14

(21)Application number : 10-032736

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 16.02.1998

(72)Inventor : MIMURA YOSHIKAZU
GOTO TOMOHISA
TAKANO KEIICHI

(30)Priority

Priority number : 63 93051

Priority date : 15.04.1988

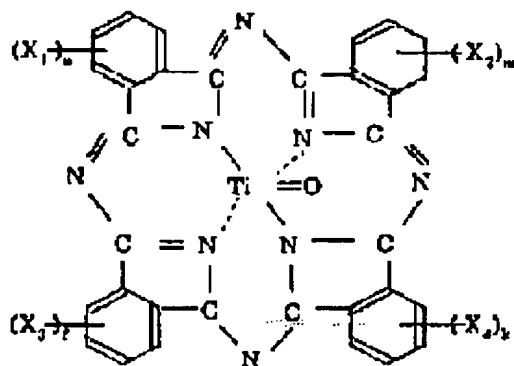
Priority country : JP

(54) PHTHALOCYANINE CRYSTAL AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the stability and dispersibility of crystals in a solvent and obtain excellent photosensitivity, by using phthalocyanine crystals whose infrared absorption spectrum exhibits a specified absorption and whose X-ray analysis spectrum exhibits specified peaks, or phthalocyanine crystals obtained by treating a non-crystalline titanylphthalocyanine compound with tetrahydrofuran.

SOLUTION: The crystal comprises a compound represented by the formula, wherein X is a halogen atom; and n, m, l and k are each 0 to 4. The infrared spectrum of the compound exhibits strong peaks at 1332, 1074, 962 and 782 ± 2 cm⁻¹. The X-ray analysis spectrum thereof exhibits a maximum diffraction peak at a Bragg angle of 27.2 degree, strong diffraction peaks at 9.7 and 24.1 degrees, and characteristic peaks at 11.8, 13.4, 15.2, 18.2 and 18.7 degrees. It is desirable that the photosensitive layer of an electrophotographic photoreceptor contains the crystals serving as a charge generating substance. Examples of the compound include titanylphthalocyanine, titanylchlorophthalocyanine, and a mixture thereof.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3003664

[Date of registration] 19.11.1999

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office